Ueber

# einige Ammoniakabkömmlinge

## des Cuminols.

Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doctorwürde**

vorgelegt der

**hohen philosophischen Facultät der Universität Erlangen**

von

Carl Uebel,
aus Birkweiler (Rheinpfalz).

**Erlangen, 1887.**

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Ueber

# einige Ammoniakabkömmlinge

## des Cuminols.

Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doctorwürde**

vorgelegt der

**hohen philosophischen Facultät der Universität Erlangen**

von

**Carl Uebel**
aus Birkweiler (Rheinpfalz).

**Erlangen, 1887.**
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn

**Professor Dr. Otto Fischer**

Direktor des chem. Laboratoriums der Universität Erlangen

in Dankbarkeit und Hochachtung

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546420_0068

Vorliegende Arbeit wurde im Laufe des Jahres 1886/87 im chemischen Laboratorium der kgl. bayr. Universität Erlangen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn

Prof. Dr. **Otto Fischer**

ausgeführt.

Für das mir stets bewiesene Wohlwollen und für die freundliche Anregung, die mir mein hochverehrter Lehrer, Herr Prof. Dr. Otto Fischer, während der Ausführung obiger Arbeit zu Teil werden liess, sei demselben an dieser Stelle der tiefgefühlteste Dank ausgesprochen.

Ferner war ich durch das überaus liebenswürdige Entgegenkommen meines früheren Lehrers Herrn Prof. Dr. P. Groth, Director des mineralogischen Instituts der Universität München, in der Lage, über die krystallographischen Verhältnisse einiger neuer Körper dieser Arbeit, ausführlichere Mitteilungen bringen zu können. Auf meine Bitte übernahm Herr Prof. Dr. Groth die krystallographische Untersuchung der Präparate und liess dieselbe unter seiner Leitung durch Herrn stud. Mayer ausführen, wofür ich denselben hier meinen besten Dank ausspreche.

# Einleitung.

Von den in der organischen Chemie erforschten Reaktionen, welche sich durch ihre allgemeine Verwendbarkeit auf ganze Körperklassen zu Methoden ausgebildet haben und zur Charakterisierung der einzelnen chemischen Verbindungen, resp. deren Ueberführung in neue Körper dienen, spielen die verschiedenen Reduktionsmethoden eine nicht unwesentliche Rolle.

Die gebräuchlichsten Reduktionsmethoden, um in Verbindungen Wasserstoff einzuführen, zerfallen ihren Prinzipien nach, in Reduktionen in saurer, sowie solche in alkalischer Lösung.

Das energischste Reduktionsmittel in saurer Lösung besteht in der Einwirkung von Zinn und Salzsäure; dasselbe kann jedoch nur bei solchen Verbindungen verwertet werden, welche von Säuren nicht zerlegt werden. Andrerseits werden Verbindungen, die gegen Alkalien beständig sind, in alkalischer Lösung reduziert. Eines dieser schwächern Reduktionsmittel ist z. B. Eisenvitriol mit Ammoniak oder Kalilauge. Das kräftigste, alkalische Reduktionsmittel, welches sowohl addierend, wie substituierend wirkt, besteht in der Anwendung von metallischem Natrium auf die wässerige oder weingeistige Lösung der Verbindung. Die Abstumpfung der gebildeten, überschüssigen Natronlauge, geschieht in der Regel mit Essigsäure.

Es gibt jedoch eine ganze Reihe von Verbindungen, bei denen sich alle diese Reduktionsmittel nicht verwerten lassen,

weil sich die Natur dieser Körper weder mit Säuren, noch Alkalien verträgt.

Es hat nun Ladenburg ein Verfahren vorgeschrieben, welches die Reduktion dieser Körper gestattet; es ist dies die Reduktionsmethode mittels Natriumalkoholat, resp. Natrium und absoluten Alkohol. Durch die Einwirkung von Natrium auf absoluten Alkohol bildet sich Natriumalkoholat und Wasserstoff wird frei, welcher in statu nascens addierend oder substituierend wirkt. Nach dieser Reduktionsmethode wurden bisher eine Reihe neuer Körper dargestellt, wovon ich hier nur die Coniinsynthese, Reduktion von α Allylpyridin zu α Propylpiperidin, von Ladenburg, B. B. 19,2578, erwähnen will.

Dieses Reduktionsverfahren hat nun Herr Prof. Dr. Otto Fischer auf eine Körperklasse verwandt, welche besonders empfindlich gegen die Einwirkung von Wasser sind, nämlich die sog. Benzylidenverbindungen. Reduktion von Hydrobenzamid, O. Fischer, B. B. 19,748.

Im Auftrag meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. Otto Fischer habe ich nun eine Reihe von Körpern, vom Cuminol ausgehend, dargestellt, deren Bildung sich aut das obige Verfahren von O. Fischer gründet.

Im Laufe der Arbeit hat sich herausgestellt, dass die Einwirkung des metallischen Natriums zu energisch ist und in Folge dessen am zweckmässigsten 3 %iges Natriumamalgam zu verwenden sei.

I.

## Cumin anilin.

Das Condensationsprodukt von Cuminol mit Anilin wurde bereits von Schiff, siehe Annalen Splbd. 3, 357, dargestellt durch Vereinigung von 1 Mol. Cuminol mit 1 Mol Anilin, am besten in alkoholischer Lösung. Beide vereinigen sich unter Austritt von 1 Mol. Wasser zu Cumin anilin, $C_3H_7C_6H_4CH<NC_6H_5 \cdot C_3H_7C_6H_4CH[O+H_2]NC_6H_5 = C_3H_7 \cdot C_6H_4CH<NC_6H_5$

Dieses Cumin anilin ist, wie auch Schiff beschreibt, ein dunkelgelbes Oel, welches nun zur weitern Verarbeitung sorgfältig getrocknet wurde.

Zur Reduktion wurde nun dieses Oel in überschüssigen Alkohol, (etwa der 10fachen Menge des angewandten Cumin anilins) gelöst und allmählich unter beständigem Schütteln mit (etwas mehr als) der berechneten Menge 3procentigen Natriumamalgams reduciert. Bei Anwendung von vollkommen wasserfreiem Material verläuft die Reaktion sehr glatt und die gelbe Lösung wird farblos. Steigt bei der Operation die Temperatur zu hoch, so muss gekühlt werden. Durch das gebildete Natriumalkoholat wird am Schluss die Einwirkung des Amalgams sehr verlangsamt, besonders wenn man nicht in sehr verdünnter Lösung arbeitet, weshalb man schliesslich kurze Zeit auf dem Wasserbad am Rückflusskühler die Reaktion beendigt.

Die überstehende alkoholische Lösung wird nun vom Quecksilber abgegossen, mit wenig Wasser zur Zerlegung des gebildeten Natriumalkoholats, versetzt und nun der Alkohol möglichst vollständig abdestilliert.

Enthielten die angewendeten Reagentien Spuren von $H_2O$, so wird etwas Cuminol und Anilin regeneriert, was man schon an der schwach grünlichen Färbung der Lösung erkennt; man leitet zur Entfernung derselben nach dem Abdestillieren des Alkohols Wasserdämpfe hindurch, wodurch Cuminol und Anilin mit übergehen, während das sec. Amin allein zurückbleibt.

Das rückständige, auf der verdünnten Natronlauge schwimmende gelb bis braun gefärbte Oel, wird nun mit Aether aufgenommen, mit kohlensaurem Kali oder Chlorcalcium getrocknet, darnach der Aether abdestilliert und die freie Base in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht. Die auf diese Weise erhaltene Base ist noch etwas gefärbt und wird zur Umkrystallisation in wenig Aether gelöst, etwas Alkohol dazu gesetzt und in kühlen, gleichmässig temperierten Räumen der Krystallisation überlassen, da die Base sehr schwer krystallisiert und gewöhnlich zunächst als Oel ausfällt, wenn man nicht einen Krystall hineinwirft. So ein oder zweimal aus Alkohol-Aether umkrystallisiert, erhält man die Base in vollständig wasserklaren schön ausgebildeten grossen Tafeln oder Prismen, welche bei $41^1/_2{}^0$ C. schmelzen (uncorr.) und in Alkohol, Aether sehr leicht löslich sind.

Die im Exciccator gut getrocknete, pulverisierte Base ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Angew. 0,2036 gr

Gefunden:

$H_2O$ 0,1557

$CO_2$ 0,6360 gr

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| C 85,42 % | C 85,33 % |
| H 8,50 % | H 8,44 % |

Eine Stickstoffbestimmung ergab: 6,18 % N gegenüber 6,22 % N der theoretisch berechneten Menge.

N best. Angew. 0,2473 gr

Beobachtet: T = 7° B = 749 mm

V = 12,8 C. C.

Mithin stimmt der analysierte Körper zur supponierten Formel:

$$C_3H_7C_6H_4CH_2 \cdot NHC_6H_5.$$

Herr Prof. Groth hatte die Güte, mir folgende Ergebnisse seiner krystallographischen Untersuchung von Cuminylanilin mitzuteilen: Krystallsystem: asymetrisch. Combination: (100) a (100), b (010), c (001) und sehr schmal r ($T$01); nach (100) tafelförmig und nach der Vertikalaxe verlängert.

(100) : (010) = 68° 54'
(100) : (001) = 58° 42'
(010) : (001) = 88° 53'
(001) : ($T$01) = 51° 16'
($T$01) : (010) = 107° 6'

Durch (010) treten beide optische Axen aus; ihre Ebenen nahen parallel (100); die erste Mittellinie 15—20° seitlich abgelenkt.

Als secundäre Base bildet der Körper Salze und zwar habe ich das Chlorhydrat derselben dargestellt und genauer charakterisiert. Es ist nicht gut, dasselbe direkt aus der Base, wie man sie nach der Reduktion erhält, darzustellen, weil durch die Verunreinigungen, hauptsächlich Cuminol, das Salz immer grünlich gefärbt erscheint und durch Umkrystallisation nur schwer und langwierig davon zu reinigen ist.

a.

Zur Darstellung des Chlorhydrats wird die Base in überschüssigem Aether gelöst, mit alkoholischer Salzsäure neutralisiert, wobei sich das Chlorhydrat sogleich als weisses krystallinisches Pulver ausscheidet. Nach kurzem Stehen und Umschütteln wird das Salz abgesaugt und in heissem verd. Weingeist gelöst und zur Krystallisation eingedampft; es scheidet sich dann beim Erkalten das Cuminylanilinchlorhydrat in glänzenden, feinen Nadeln aus; bisweilen krystallisiert dasselbe auch aus absol. Alkohol bei sehr langsamer Verdunstung in compakteren Krystallen.

Eine Chlorbestimmung nach Carius lieferte Zahlen, welche mit der Formel

$$C_3H_7C_6H_4CH_2 \diagdown \atop C_6H_5 \diagup NH \cdot HCl$$

übereinstimmen:

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| Cl 13,24 % | Cl 13,6 % |

b.

Zur weitern Charakterisierung der Base habe ich ferner das Nitrosoderivat derselben dargestellt und zwar durch Einleiten von überschüssiger salpetriger Säure in die ätherische Lösung der freien Base, bei guter Kühlung. Nach einigem Stehen, in der Kältemischung auch schon während der Operation, je nach der Concentration der Lösung, scheidet sich das Nitrosamin in feinen, gelben Nadeln ab, die nach genügender Abscheidung abgesaugt, mit $H_2O$ gewaschen und dann zwischen Filtrierpapier getrocknet werden; man bekommt dann auf diese Weise eine wollartige, gelbliche Substanz, welche nach einmaligem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol analysenrein erhalten werden, in schönen, langen schwach gelblich gefärbten Nadeln, welche bei $94^1/_2{}^0$ C. (uncorr.) schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung dieses Körpers stimmt auf die Formel:

$$C_3H_7C_6H_4CH_2 \diagdown \atop C_6H_5 \diagup N \cdot NO$$

Die Analyse ergab:

10,9 % N gegenüber 11,0 % N

der theoretisch berechneten Menge.

Angewandt: 0,2015 gr
Beobachtet: V = 19,6 C. C.
T = 19° und B = 741 mm

## II.

## Cumin-toluidin,

$$C_3H_7C_6H_4CH{<}NC_6H_4CH_3$$

entstanden durch Condensation von 1 Mol. Cuminol mit 1 Mol. para-Toluidin, unter Austritt von 1 Mol. $H_2O$.

$$C_3H_7C_6H_4CH[O+H_2]NC_6H_7 \cdot CH_3$$
$$= C_3H_7C_6H_4CH{<}NC_6H_4 \cdot CH_3.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung trägt man die berechnete Menge p-Toluidin in die alkoholische Lösung von Cuminol; die Reaktion findet momentan und unter Erwärmung und dunklerer Färbung statt. Ist alles Toluidin eingetragen, so hat man weiter nichts zu tun, als noch etwas auf dem Wasserbad zu erwärmen und eventuell noch etwas absol. Alkohol beizufügen, bis klare Lösung entstanden und dann der Krystallisation überlassen. Man erhält dann auf diese Weise die Verbindung in grossen, glänzenden hellgelben, durchsichtigen Tafeln, welche bei 51° schmelzen.

Die krystallographische Bestimmung von Cumin toluidin ergab folgende approximativen Werte: Rhomboidale Tafeln, begrenzt von einem symetrisch zur Tafelfläche gelegenen Prisma von 55° 22′ und einem zweiten Flächenpaare, von welchem aber constant nur eine Fläche messbar war, deren Winkel zur Tafelfläche 81° 34′ betrug; dasselbe war der Fall mit einem untergeordneten dritten Flächenpaar, dessen Neigung zur Tafelfläche = 65° 20′. Das Krystallsystem ist daher wahrscheinlich asymetrisch und die Symetrie des erstgenannten Prisma nur scheinbar, doch waren die Flächen zu unvollkommen, um diese Frage sicher zu entscheiden.

Beim Erhitzen der im Exciccator getrockneten, pulverigen Substanz im Trockenschrank auf 100—110° bleibt das Gewicht constant, ein Beweis, dass die Verbindung, ohne Krystallwasser = resp. Alkohol krystallisiert.

Die Verbindung ergab bei der Analyse:

Angew. Substanz: 0,2345 gr
Gefunden: $H_2O$ 0,1763
$CO_2$ 0,7375
Berechnet:
C 85,9 % gegenüber C 86,1 %
und H 8,3 % der Theorie: H 8,02 %.
Eine Stickstoffbestimmung ergab: 6,1 % gegenüber
5,85 % der Theorie;
Stickstoff best.: Angewandt 0,2265 gr
Beobachtet: 12,25 C. C. bei 17° C. und 747 mm B. entsprechend der Formel:

$$C_3H_7 \cdot C_6H_4HC{<}NC_6H_4 \cdot CH_3.$$

Diese Verbindung ist ein indifferenter Körper, welcher keine Salze zu bilden vermag, sondern beim Erwärmen mit Alkalien, leichter mit verdünnten Säuren in seine Componenten zerlegt wird. Bei hoher Temperatur destilliert ein Teil der Verbindung, während der grösste Teil sich dunkel färbt und zersetzt wird.

In Folge der doppelten Bindung am Ort des Stickstoffatoms, ist die Verbindung befähigt noch 2 Affinitäten zu binden und wurde nun in analoger Weise wie Cumin anilin der Reduktion mit Natriumamalgam unterworfen.

a. Cuminyl-toluidin,

$$C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \diagdown \diagup NH \quad CH_3C_6H_4$$

Durch Reduktion des Cumintoluidins mit Natriumamalgam, wird die doppelte Bindung am Stickstoff aufgehoben, es lagern sich je ein H-Atom an und entsteht dadurch ein secundäres Amin, das Cuminyltoluidin, mit allen Eigenschaften, die dieser Körperklasse eigen.

Zur Darstellung desselben verfährt man in ganz analoger Weise, wie bei der Reduktion des Cumin anilins.

Man löst das sorgfältig getrocknete, krystallisierte Cumin toluidin in so viel absoluten Alkohols, als zur vollständigen Lösung desselben in der Kälte nötig und trägt all-

mählich, unter fortwährendem Schütteln, etwas mehr als die berechnete Menge Natriumamalgam ein. Ist die gelbe Farbe der Lösung verschwunden, so ist die Reduktion beendigt. Auch hier thut man gut, die Reaktion am Schluss durch Erwärmen auf dem Wasserbad zu unterstützen, um Abscheidung festen $C_2H_5ONa$ zu vermeiden.

Nach Beendigung der Reduktion giesst man von Quecksilber ab; beseitigt den Alkohol durch Abdestillieren, versetzt mit Wasser und extrahiert das oben aufschwimmende schwach gelbbraun gefärbte Oel mit Aether, trocknet, destilliert den Aether grösstenteils ab und bringt in der Kälte die Base zum Krystallisieren. Nach 1 bis 2maligem Umkrystallisieren erhält man die Base in prachtvoll ausgebildeten wasserklaren Tafeln oder dicken Prismen, welche bei 36° schmelzen.

Es ist nämlich hier in den meisten Fällen nicht nötig, das Reduktionsprodukt mit überhitzten Wasserdämpfen zu behandeln, da das Cumin toluidin als krystallisierter Körper leicht rein darzustellen ist, und wenn man mit absolut trockenem Material arbeitet, kein Cuminol resp. Toluidin regeneriert wird, während bei Cumin anilin, welches, wie wir gesehen haben, ein Oel ist, man die Gewichtsverhältnisse nicht leicht so genau zu treffen vermag, als dass man nicht die Beimengung eines Ueberschusses von Cuminol resp. Anilin zu befürchten hätte, welche nach der Reduktion durch Wasserdämpfe zu beseitigen sind.

Die Analyse der in oben angegebener Weise dargestellten Base ergab nach dem Trocknen bei 100°:

Angew. Subst.: 0,2567 gr
Gefunden: 0,2099 gr $H_2O$
0,8044 gr $CO_2$

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| H 0,07 % | 8,79 % |
| C 85,47 % | 85,36 % |

N best. Angew. 0,2543 gr
Beobachtet: V = 13 C. C. bei
16° C. und 736 mm B.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

5,8 % N gegenüber 5,8 % der Theorie

entsprechend der vorhergesehenen Formel:

$$C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \diagdown \diagup NH$$
$$CH_3 \cdot C_6H_4 \diagup$$

Diese Base ist nun in reinem Zustand ein farbloser, krystallinischer Körper, welcher ebenfalls wie Cuminyl anilin, kollosale Krystallisationsfähigkeit besitzt. In Wasser unlöslich, löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, aus welchen beiden Lösungsmitteln man dieselbe am schönsten krystalliert erhält, in Tafeln von beliebiger Grösse.

Krystallographisches: Grosse Tafeln des asymetrischen Systems, Combination (100), (010), (001), daher keine Bestimmung des Axenverhältnisses möglich. Die 3 Flächenpaare waren sehr uneben und ergaben approximativ:

$$(100) : (010) = 77^0$$
$$(010) : (001) = 85^0$$

Die Base schmilzt bei 36° C. (uncorr.) glatt zu einem farblosen Oel, welches im Vacuum, wie Cuminyl anilin, ohne Zersetzung destilliert, bei Temperaturen über 200°. Der Körper verhält sich ganz wie eine secundäre Base, gibt mit Säuren Salze, Nitrosoverbindung, welche ich nebst dem salzs. Salz dargestellt habe.

Die Darstellung dieser Verbindungen geschieht in genau derselben Weise, wie bei Cuminylanilinchlorhydrat und Nitrosocuminylanilin angegeben, welcher analogen Darstellung auch ein ganz analoges Verhalten entspricht.

Das Cuminyltoluidinchlorhydrat, von der Formel:

$$C_3H_7 \cdot C_6H_4CH_2 \diagdown \diagup NH \cdot HCl$$
$$CH_3 \cdot C_6H_4 \diagup$$

krystallisiert aus heissem Wasser in feinen, weissen Nadeln, aus Alkohol in farblosen Blättern. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, wenig in heissem, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol.

Eine Chlorbestimmung ergab: Cl 12,76 %, während die theoretisch berechnete Menge sich auf 12,9 % Cl beläuft.

Das Nitrosocuminyltoluidin,

$$C_3H_7 \cdot C_6H_4CH_2 \diagdown N \cdot NO,$$
$$CH_3 \cdot C_6H_4 \diagup$$

welches man, entweder aus dem salzsauren Salz der Base durch Einwirkung von Natriumnitrit, oder (am einfachsten) durch Einleiten von salpetriger Säure in die gut gekühlte, ätherische Lösung der freien Base erhält, ist nach dem Umkrystallisieren aus Aether-Alkohol ein, in glänzenden, hellgelben prismatischen Nadeln krystallisierender Körper, der bei 67° C. (uncorr.) zu einem gelben Oel schmilzt.

Die Verbindung verhält sich sonst ganz, wie das vorher beschriebene Nitrosocuminylanilin; sie zeigt sehr schön die Liebermann'sche Reaktion auf Nitrosamine, wie auch eine Stickstoffbestimmung ergab, dass der Verbindung die Formel:

$$C_3H_7 \cdot C_6H_4CH_2 \diagdown N \cdot NO \text{ d. i.}$$
$$CH_3 \cdot C_6H_4 \diagup$$

Nitrosocuminyltoluidin, zukommt.

Es wurde nämlich der Gehalt an Stickstoff gefunden zu 10,57 %, während die Theorie 10,45 % N erfordert.

Angewandt: 0,2633 gr
Beobachtet: T = 13°, B = 746 mm
abgelesenen V = 24,1 C. C.

---

III.

## Cumin-amidophenol,

$C_3H_7C_6H_4CH{=}NC_6H_4 \cdot OH.$

Analog den primären Anilinen ist es wahrscheinlich, dass auch Amidophenol, welches sich wie eine schwache Base verhält, mit Cuminol ein Condensationsprodukt unter Austritt von $H_2O$ gibt, was auch in der Tat der Fall ist.

Zu diesem Zweck wird das frisch bereitete Amidophenol in die alkoholische Lösung der berechneten Menge Cuminols eingetragen, wobei sogleich unter Dunkelfärbung der Lösung die Reaktion eintritt. Ist die Lösung concentriert genug, so fällt schon nach dem Abkühlen das Condensationsprodukt in feinen moosgrünen Nadeln aus.

Das krystallinische Reaktionsprodukt wird nun von der schwarz braunen Mutterlauge gut abgesaugt und umkrystallisiert, auf welche Weise man dann das reine Condensationsprodukt in schön ausgebildeten, glänzenden prismatischen Nadeln von moosgrüner Farbe erhält, welche bei 183° C. schmelzen unter Zersetzung; die Substanz erweicht bei 180° und ist bei 183° vollständig geschmolzen.

Die krystallographische Untersuchung des Cuminamidophenol ergab: Krystallsystem: rhombisch, Combination: (010) vorherrschend, (110); an einem Ende der nach der c-Axe verlängerten tafelförmigen Krystalle erschien ein Brachydoma, am andern eine spitze Pyramide, beide Formen jedoch mit gerundeten, nicht messbaren Flächen.

Die Krystalle sind daher nach der Verticalaxe hemimorph.

$$(110) : (1\bar{1}0) = 79^0\ 42'.$$

Die C und H-Bestimmung dieses Körpers ergab folgende Zahlen:

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| C 80,35 % | 80,33 % |
| H 7,13 % | 7,12 % |

Angew. Subst. 0,2117 gr
Gefunden: $H_2O$ 0,1361 gr
$CO_2$ 0,6236 gr

Eine Stickstoffbestimmung ergab: 5,8 % N gegenüber 5,9 % N der Theorie.

N-Bestimmung.

Angew. 0,2195 gr
Beobachtet: V = 11,3 C. C.
bei T = 18° und B = 736 mm.

Es kommt mithin dieser Verbindung, analog der vorherbeschriebenen Condensationsprodukte, die Formel zu:

$$C_3H_7C_6H_4CH{=}NC_6H_4{\cdot}OH.$$

Die Verbindung wird in trockenem, krystallisierten Zustande an der Luft nicht verändert, was jedenfalls dadurch bedingt wird, dass durch die Condensation mit Cuminol, sowohl der basische Charakter, als die phenol-Natur des Amidophenols aufgehoben und ein indifferenter, folglich ein beständigerer Körper gebildet wird. Dagegen ist das Cuminamidophenol gegen andere Agentien empfindlicher, indem es sich schon beim Schmelzen zersetzt und beim Erwärmen mit verdünnten Säuren leicht in seine Componenten gespalten wird.

Durch Reduktion dieses Cuminamidophenols mittels Natriumamalgam, entsteht nun wieder eine secundäre Oxybase, mit allen unangenehmen Eigenschaften der Amidophenole, nemlich der Tendenz zu verschmieren.

Cuminyl-amidophenol,

$$\begin{matrix} C_3H_7{\cdot}C_6H_4{\cdot}CH_2 \\ \\ OH{\cdot}C_6H_4 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup NH.$$

Zur Darstellung dieses Oxyamins aus Cuminamidophenol verfährt man wie früher angegeben, indem man das sorgfältig getrocknete Material mit 3 %igem Natriumamalgam in alkoholischer Lösung reduziert. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass es nicht gelingt, wie in den vorhergehenden Fällen, die Lösung farblos zu erhalten, sondern das Ende der Reaktion ist erreicht, wenn die vorher dunkel braungelb gefärbte Lösung in schwach grüngelb umgeschlagen ist. Die Reaktionsflüssigkeit wird dann vom Quecksilber abgegossen, mit etwas $H_2O$ versetzt und der grösste Teil des Alkohols abdestilliert.

Die rückständige, alkalische Lösung wird nun mit mehr Wasser versetzt, wodurch eine dunkelrote Lösung entsteht, indem nämlich das Oxyamin mit der vorhandenen NaOH ein in Wasser lösliches Na-Salz bildet, das Cuminylamidophenolnatrium.

Durch Einleiten von $CO_2$ wird dann das freie Oxyamin gefällt in flimmernden, grauweissen Blättchen, welche von der Lauge abgesaugt, gewaschen und getrocknet werden.

Versuche, dies Cuminylamidophenol umzukrystallisieren, waren nicht vom besten Erfolg begleitet, indem es zwar in ausgebildeten Krystallkörnern erscheint, sich jedoch sehr rasch braun färbt, besonders beim Trocknen. Es ist deshalb besser, Umkrystallisieren zu vermeiden, und das direkt mit $CO_2$ gefällte, sehr reine, grauweise Produkt aufzubewahren oder weiter zu verarbeiten.

Eine Analyse des aus Alkohol und Aether umkrystallisierten Produktes ergab folgende Zahlen:

Angew. 0,1772 gr
Gefunden: $CO_2$ 0,5215
$H_2O$ 0,1300

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| C 80,2 % | 79,7 % |
| H 8,12 % | 7,88 % |

Bei der Stickstoffbestimmung fand ich:
N 5,8 % gegenüber 5,8 % der Theorie.
Angew. 0,2543 gr.
Beobachtet: V = 13 C. C.
bei T = 16° und B = 736 mm.

Die Verbindung ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, mit schwach gelbbrauner Farbe: Dieselbe schmilzt unter Zersetzung zwischen 107—108° C. (uncorr.) Verbindet sich in Folge ihres Charakters als gleichzeitiges Amin und Phenol, sowohl mit Metallen, als Säuren.

Das Cuminylamidophenolnatrium,

$$\begin{matrix} C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \\ NaO \cdot C_6H_4 \end{matrix} \diagdown\!\diagup NH$$

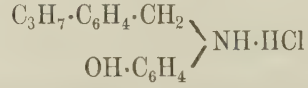
ist, wie oben schon erwähnt, in $H_2O$ leicht löslich mit dunkelroter Farbe und entsteht durch Lösen des Oxyamins in Natronlauge.

Schwerer in Wasser löslich ist das Chlorhydrat, welches ich dargestellt habe.

Ferner habe ich noch das Nitrosoderivat dargestellt, denn als secundäre Base muss auch diese Verbindung ein Nitrosamin bilden.

a.

Cuminyl-amidophenolchlorhydrat,



entstanden durch Versetzen der verdünnten Lösung der Base mit verdünnter Salzsäure. Es verschmiert bei dieser Gelegenheit immer etwas. Nach kurzem Digeriren der schwach sauren Lösung wird von den Verunreinigungen abfiltriert und zur Krystallisation stehen gelassen. Man erhält auf diese Weise das Chlorhydrat in flimmernden, weissen Blättchen.

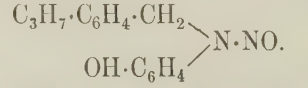
Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwerer in kaltem Wasser.

Eine Chlorbestimmung ergab:

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| Cl 12,3 % | Cl 12,8 %. |

b.

Nitrosocuminyl-amidophenol,



In bekannter Weise aus der freien Base durch Einleiten von überschüssiger salpetriger Säure oder aus dem Chlorhydrat mittels Natriumnitrit in der Kälte, dargestellt, ist ein gelbbrauner, krystallinischer Körper, welcher sich beim Erhitzen, sowie bei längerem Stehen zersetzt; leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dass es eine Nitrosoverbindung ist, beweist zunächst die Liebermann'sche Reaktion und dann die gefundenen Zahlen der Stickstoffbestimmung.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| N 10,27 % | N 10,4 % |

wornach der Verbindung obige Constitution zukommt.

Angew. 0,1832 gr Substanz
Beobachtet: V = 17,1 C. C.
bei 22° C. und B = 739 mm.

---

## IV.

## Cuminol und Dimethylparaphenylendiamin.

Beide Körper wirken sehr energisch auf einander ein, unter Bildung eines intensiv gelb gefärbten Condensationsproduktes und Abspaltung von $H_2O$, nach der Gleichung

$$C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH[O+H_2]NC_6H_4 \cdot N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

$$= C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot C{<}N \cdot C_6H_4 \cdot N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + H_2O$$

Um eine gute Ausbeute bei der Darstellung dieses Condensationsproduktes zu erzielen muss man ganz frisch bereitetes Amidodimethylanilin verwenden. Es geschah dies nach der Vorschrift von C. Wurster B. B. 12, 526.

Reduktion von salzsauren Nitrosodimethylanilin mit Zinn und Salzsäure, Zersetzung des Zinndoppelsalzes mit kochender Natronlauge und fraktionierte Destillation des in Benzol aufgenommenen und gut getrockneten Oeles. Die zwischen 250—260° übergegangene Fraktion wurde zum Erstarren gebracht und dann zwischen Filtrirpapier die ölige Beimengung sorgfältig abgepresst; das auf diese Weise erhaltene farblose bis schwach rosenrote Krystallgemenge wird nun ohne weiteres in die berechnete Menge alkoholischen Cuminols eingetragen. Die Condensation findet sofort unter Erwärmung statt, und nach einiger Zeit, oder beim Abkühlen, scheidet sich das Condensationsprodukt in feinen citronengelben Nadeln aus, welche von der dunkel gelben Mutterlauge abgesaugt werden und zur Analyse nochmals umkrystallisiert werden. Es krystallisiert aus einer warm gesättigten alkoholischen Lösung beim Abkühlen in feinen,

undurchsichtigen Nadeln von intensiv hellgelber Farbe, während es bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels zu gleichen Teilen absoluten Alkohol und Aether, in compakteren, prismatischen Krystallen erscheint.

Angewendet: 0,1925 gr. Subst.
Gefunden: $CO_2$ 0,5720 gr.
$H_2O$ 0,1528 gr.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| C 81,03 % | C 81,2 % |
| H 8,8 % | H 8,3 % |

Bei der Stickstoffbestimmung fand ich: N 10,49 %, während die Theorie 10,53 % verlangt,

Angewendet: 0,2026 gr.
Beobachtet: V = 18,7 C. C.
T = 17° und B 744 mm.

entsprechend der Formel des Cumin-amidodimethylanilins

$$C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH = N\, C_6H_4 \cdot N \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.$$

Die Verbindung schmilzt ohne Zersetzung bei 100,5 ° C. (uncorr.) zu einem gelben Oel.

Das Cuminamidodimethylanilin ist ganz analog den vorherbeschriebenen Condensationsprodukten von Cuminol mit primären Aminen, ein indifferenter Körper, der unlöslich in $H_2O$ sich leicht in Alkohol und Aether löst und mit Säuren sowie Alkalien, am Ort der doppelten Bindung gesprengt und in seine Componenten zerlegt wird.

Auch dieses Condensationsprodukt wurde nun zum Zweck der Darstellung eines secundären Amins der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung unterworfen.

Cuminyl-amidodimethylanilin,

$$C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4\, N \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.$$

Man verfährt bei dessen Darstellung aus Cumin amidodimethylanilin in der schon mehr erwähnten Weise, dass man das scharf getrocknete Condensationsprodukt in der erforderlichen Menge absoluten Alkohols löst und nun allmählich unter

tüchtigem Umschütteln etwa mehr als die berechnete Menge 3 %igen Natriumamalgams einträgt. Die Reduktion ist beendigt, wenn die dunkelgelbe Farbe der Lösung in ein trübes Grau-weiss umgeschlagen ist. Darnach giesst man vom Quecksilber ab, vertreibt den Alkohol und regeneriertes Cuminol, wie auch etwas Amidodimethylanilin durch längeres Einleiten von Wasserdämpfen. Es hinterbleibt ein, auf der alkalischen Lösung schwimmendes dunkelbraunes Oel, welches mit Aether extrahiert, getrocknet und nachdem, der grösste Teil des Aethers abdestilliert, zur Krystallisation in der Kälte stehen gelassen: es scheiden sich dann die Base in farblosen Tafeln aus.

Die Krystalle werden dann von der dunkelbraunen Mutterlauge gut abgesaugt und umkrystallisiert, bis sie sich vollständig farblos in Alkohol oder Aether auflösen.

Die Analyse der im Exciccator gut getrockneten, pulverisierten Base ergab folgende Zahlen:

Angew. Subst. 0,2046 gr.

Gefunden: $CO_2$ 0,6065 gr.

$H_2O$ 0,1663 gr.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| C 80,93 % | C 80,6 % |
| H 9,0 % | H 8,95 % |

Ferner die Stickstoffbestimmung: Gefunden: 10,7 % N gegenüber 10,4 % der nach der Formel:

$$C_3H_7 \,.\, C_6H_4\, CH_2 \,.\, NH\, C_6H_4\, N \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} .$$

berechneten Menge.

N best. Angew. 0,2315 gr.

Beobachtet: V = 20,9 T = 8° B = 746 mm.

Die Krystalle schmelzen bei 39° C (uncorr.) zu einem farblosen Oel.

Das Cuminyl-amidodimethylanilin krystallisiert in grossen, farblosen, wohl ausgebildeten prismatischen Tafeln aus Aether-Alkohol, in welchen beiden Lösungsmitteln dasselbe sehr leicht löslich ist.

Als starke Base bildet das Cuminylamidodimethylanilin, wohl charakterisierte Salze, wovon ich das Chlorhydrat dargestellt habe.

Cuminyl-amidodimethylanilinchlorhydrat

$$\begin{matrix} C_3H_7C_6H_4CH_2 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ N \,.\, C_6H_4 \\ \diagup \end{matrix} NH \,.\, HCl$$

wurde dargestellt, durch Neutralisieren der Base in ätherischer Lösung mit alkoholischer Salzsäure. Nach einigem Stehen ist alles salzsaures Salz aus der ätherischen Lösung als feines, weisses Krystallpulver ausgefallen, welches dann abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wird, in dem es in der Wärme gelöst und im ausgepumpten Exciccator über Chlorcalcinum stehen gelassen in schönen, weissen, seideglänzenden Nadeln auskrystallisiert.

Die alkoholische Lösung des Salzes färbt sich an der Luft durch Oxydation rosenrot, schneller beim Erwärmen, welche Färbung beim Kochen verschwindet, ähnlich verhält sich die wässerige Lösung.

Der Gehalt des Cuminyl-amidodimethylanilinchloralhydrats an Chlor wurde gefunden zu: 12,2 % Cl. entsprechend der Formel:

$$\begin{matrix} C_3H_7C_6H_4\ CH_2 \\ (CH_3)_2\ N\ C_6H_4 \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} NH \,.\, HCl$$

wofür sich 11,7 % Cl. berechnen.

Es ist in Wasser leicht löslich, sehr leicht in Alkohol und krystallisiert aus der weingeistigen Lösung in feinen, langen, seideglänzenden Nadeln.

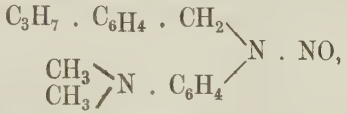
Das Cuminyl-amidodimethylanilin gibt ferner als secundäre Base ein Nitrosamin, welches ich aus dem Chlorhydrat durch Behandeln mit salpetersaurem Natrium in der Kälte dargestellt habe. Durch Ausschütteln der wässerigen Lösung, in welcher das Nitrosamin suspendiert mit Aether, wird derselben die Nitrotsverb. entzogen, dann die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether grösstenteils

abdestilliert und in der Kälte zur Krystallisation stehen gelassen, wobei dann das Nitrosamin in langen, goldgelben Nadeln ausfällt. Nach einmaligen Umkrystallisieren ist dasselbe analysenrein.

Eine Stickstoffbestimmung ergab: 14,4 % N gegenüber
14,1 % N der Theorie.

Angewendet: 0,1842 gr
Beobachtet: V = 24,2 C. C.
bei T = 23° und B = 739 mm.

Es kommt mithin dem Körper nachstehende Formel zu:



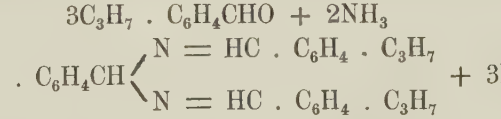
Nitrosocuminylamidodimethylanilin; dasselbe ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, krystallisiert daraus in langen, goldglänzenden Nadeln, welche bei 87° C. schmelzen.

---

## V.

## Cuminol und Ammoniak.

Bei der Einwirkung von $NH_3$ auf Cuminol entsteht das Hydrocuminamid, indem aller Wasserstoff des Ammoniaks durch das Aldehyd radikal ersetzt wird, nach der Gleichung:



Dieses Hydrocuminamid wurde bereits von Borodin und Sieveking dargestellt, aber nur in Form eines dicken Oeles erhalten.

Borodin B. B. 6,1253 beschreibt dasselbe als dicke, zähe Flüssigkeit, erhalten durch Einwirkung von wässerigem oder alkoholischen Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur oder 100° C.

Sieveking, A. 106, 259 sagt weiter: „Gerhardt be-„obachtete einmal einige Krystalle, als er trockenes Ammo-„niakgas auf Cuminol einwirken liess.“ „Auch ich erhielt solche, aber in zur Analyse nicht hinreichender Menge, als ich Ammoniakgas durch die weingeistige Lösung des Cuminols leitete; alle übrigen Versuche lieferten nur syrupartige Flüssigkeiten. Cuminol verwandelte sich in ein gelbes Oel, das aus ätherischer Lösung und beim Stehen an der Luft keine Krystalle absetzte, als es mehrere Wochen mit wässerigem Ammoniak in Berührung gelassen wurde.“

Gegen diese beiden Angaben ist weiter nichts einzuwenden, denn, wenn man in der vorgeschriebenen Weise, die Versuche wiederholt, erhält man thatsächlich nur Syrupe. Es ist jedoch dabei zu bemerken, dass die auf diese Weise dargestellten Oele kein reines Produkt sind und die Ursachen, welche eine Krystallisation des Hydrocuminamids verhindern, in beigemengten Wasserpartikelchen, sowie unverändertem Cuminol zu suchen sind, und zwar aus folgenden Erwägungen:

Stellt man sich nämlich nach oben angegebener Vorschrift, Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf die alkoholische Lösung von Cuminol, so scheidet sich ein harziges, hellgelbes Oel ab, welches sehr schwer, undurchsichtig und beim Umkehren des Gefässes kaum fliesst. Stellt man nun das so erhaltene, von der übrigen, milchigen Flüssigkeit getrennte Oel in einem flachen Schälchen über Chlorcalcium oder Schwefelsäure im Exciccator und pumpt aus, so erscheint das gelbe Oel nach einigen Tagen klar und leichtflüssiger, bei gleichzeitigem Auftreten eines starken Cuminolgeruches. Durch die Entfernung des $H_2O$ ist mithin die Ursache der Trübung beseitigt, wie auch der starke Cuminolgeruch nur von unverändertem resp. regeneriertem Cuminol herrühren kann, welche Beimengung das Hydrocuminamid gelöst enthält und dessen Krystallisation verhindert.

Von dieser Erwägung ausgehend ist es mir gelungen das Hydrocuminamid fest zu bekommen, indem ich darauf bedacht war, dass die Einwirkung des Ammoniaks auf Cumi-

nol eine möglichst vollständige sei, bei gleichzeitiger Entfernung des gebildeten Wassers.

Es geschah dies auf folgende Weise: In die Lösung des Cuminols in etwa dem gleichen Vol. absoluten Alkohols wurde sehr viel absoluter Aether zugefügt und dann in einem starkwandigen Gefäss unter Druck trockenes Ammoniakgas mehrere Stunden durchgeleitet. Darnach wird das Gefäss gut verschlossen und in eine Kältemischung gestellt, wobei das Hydrocuminamid nach einiger Zeit krystallinisch in warzenförmig gruppierten Nadeln ausfällt. Bringt man dann das Gefäss aus der Kältemischung heraus, öffnet dasselbe, dass das überschüssige $NH_3$ entweicht, so löst sich das krystallinische Produkt meistens auf oder wird wieder teilweise ölig. Die ätherische Lösung wird nun einfach von dem halbfesten Produkt abgegossen, bringt dann beide in einen Exciccator, pumpt denselben mehrere Mal aus, stellt an einen kühlen Ort, worauf dann das Hydrocuminamid aus der Lösung, ohne vorher ölig auszufallen, in kleinen, weissen sternförmig gruppierten Nadeln auskrystallisiert, welches sich ganz wie sein Analogon, das Hydrobenzamid verhält. Die Krystalle schmelzen bei 65°; dieselben erweichen bei etwa 60° und sind bei 65° vollständig geschmolzen.

Das reine Hydrocuminamid ist in Alkohol sehr leicht löslich, etwas weniger in Aether. Durch verdünnte Säuren wird dasselbe schon in der Kälte zerlegt in $NH_3$ und Cuminol.

In völlig reinem Zustand hält sich das Hydrocuminamid in verschlossenen Gläschen ganz gut, während es beim Stehen an feuchter Luft sich gelb färbt, harzig wird und Cuminolgeruch auftritt.

Eine C und H-Bestimmung des reinen Produktes ergab:

Angewendet: 0,2753 gr.

Gefunden: $CO_2$ 0,8532 gr.

$H_2O$ 0,2240 gr.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| C 84,52 | 84,9 |
| H 9,04 | 8,5 |

entsprechend der Formel:

$$C_4H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH\begin{cases} N = HC \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7 \\ N = HC \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7. \end{cases}$$

Ferner fand ich bei der Stickstoffbestimmung:

Angewendet: 0,2752

Beobachtet: V = 15,2 C. C.

T = 19° B = 743 mm.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| 6,2 % N | 6,6 %. |

Auch dieses Hydrocuminamid wurde nun nach sorgfältigem Trocknen, fest oder flüssig der Reduktion mit Natriumamalgam unterworfen.

Bei vollständiger Reduktion wird hierbei das Hydrocuminamid unter Wasserstoffaufnahme in zwei Amine gespalten, ein primäres und ein secundäres Amin, nach Gleichung:

$$C_3H_7 \cdot C_6H_4CH\begin{cases} N = HCC_6H_4 \cdot C_3H_7 \\ N = HCC_6H_4 \cdot C_3H_7 \end{cases} + 6H$$

$$= C_3H_7 \cdot C_6H_4CH_2NH_2 + NH\begin{cases} H_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_7 \\ H_2C \cdot {}_6C_4H \cdot C_3H_7 \end{cases}$$

Isopropylbenzylamin und Di-isopropylbenzylamin.

Die Reduktion wird nun in der Weise ausgeführt, dass man das gut getrocknete und möglichst reine Hydrocuminamid in überschüssigem absoluten Alkohol löst und nach und nach unter tüchtigem Umschütteln, etwas mehr als die berechnete Menge frischbereiteten, 3 %igen Natriumamalgams einträgt.

Man führt die Reduktion bei mässiger Wärme zu Ende, sobald $NH_3$ Abspaltung beim Erwärmen auf dem Wasserbad eintritt, giesst man vom Hg ab, giebt etwas Wasser zu, zur Zerlegung des Natriumalkoholats und destilliert den Alkohol ab.

Das auf der wässerigen Lauge schwimmende Oel, enthält nun immer etwas Cuminol beigemengt, welches zunächst

vollständig entfernt werden muss, da es sonst die Reindarstellung der beiden Amine sehr erschwert. Die Beseitigung des Cuminols kann nun dadurch geschehen, dass man die Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisiert und Wasserdämpfe durchleitet, wobei der grösste Teil des Cuminols übergeht. Andernteils aber bildet das Cuminol mit den salzsauren Salzen harzige, grüngelbe Klumpen, welche durch Wasserdämpfe nicht zerlegt werden. Es bleibt dann nichts übrig, als dieselben von der Flüssigkeit abzugiessen, zwischen Filtrirpapier zu trocknen und dann mit absoluten Aether ausschütteln, wobei die salzsauren Salze vollständig weiss ausfallen, während das grün gefärbte, grösstenteils verharzte Cuminol in den Aether geht. Die salzsauren Salze, sowohl die abgegossene Lösung als die mit Aether gereinigten, werden nun vereinigt, mit Natronlauge zersetzt und durch Einleiten von Wasserdämpfen die beiden Amine getrennt, wobei nämlich das primäre Amin mit Wasserdämpfen flüchtig ist, das secundäre jedoch nicht.

Einfacher und weniger zeitraubend ist es, das direkt durch Reduktion erhaltene unreine Oel folgendermassen zu reinigen:

Das über der alkalischen Flüssigkeit schwimmende Oel wird in Aether aufgenommen, mit kohlensaurem Kali getrocknet und dann aus der ätherischen Lösung der Amine, mit alkoholischer Salzsäure, die Salze gefällt. Nach einigem Stehen ist die Fällung vollständig, man giesst dann die grün gefärbte ätherische Flüssigkeit ab, wäscht mit absoluten Aether, bis die salzsauren Salze vollständig weiss erscheinen. Darnach werden die Salze von Filter genommen, in einen Rundkolben eingetragen, Wasser zugegeben und mit concentrierter Natronlauge zersetzt. Die ausgeschiedenen, öligen Amine werden dann, wie vorher, mit Wasserdämpfen getrennt.

1.

Das primäre Amin, Isopropylbenzylamin *) befindet sich also im wässerigen Destillat.

Der grösste Teil desselben geht in kurzer Zeit über und schwimmt als farblose Oeltropfen auf dem wässerigen Destillat, welches noch ziemlich viel des Amins gelöst enthält. Man muss jedoch mehrere Stunden mit Wasserdämpfen übertreiben, bis alles Isopropylbenzylamin übergegangen, was man daran erkennt, dass die Probe des Destillates mit concentrierter Natronlauge keine Trübung mehr erzeugt.

Diesen grössern Teil des wässerigen Destillates dampft man dann nach der Neutralisation mit HCl auf dem Gasofen ein, während man das anfängliche Destillat, welches die Hauptportion des Amins enthält, mit Aether extrahiert, mit kohlensauren Kali trocknet, den Aether abdestilliert und fraktioniert. Bei 224—28° geht dann das reine Isopropylbenzylamin als farbloses Oel über. Dasselbe zieht sehr begierig $CO_2$ aus der atmosphärischen Luft und an besitzt den charakteristischen Amingeruch.

Eine Analyse des frisch fraktionierten Amins bestätigt seine Formel: $C_3H_7 . C_6H_4CH_2 . NH_2$ als Isopropylbenzylamin, indem eine C und H-Bestimmung ergab:

Angewendet: 0,2028 gr.
Gefunden: $CO_2$ 0,5966 gr.
$H_2O$ 0,1917 gr.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| 80,2 % | C 80,5 % |
| 10,5 % | H 10,1 % |

Bei der Stickstoffbestimmung fand ich: 9,3 % N, während die Theorie 9,4 % verlangt.

N best. Angew.: 0,2013 gr.
Beobachtet: V = 16,8 C. C.
T = 19° und B = 738 mm.

---

*) Vergl. Rossi, Ann. Supl. 1, 141 und Czumpelik, B. 2, 185.

Dieses Isopropylbenzylamin ist nun ein farbloses Oel, das sich etwas in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löst; es siedet bei 226—228° C. (uncorr.). Zieht beim Stehen an der Luft sehr begierig $CO_2$ an, unter Bildung eines kohlensauren Salzes, welches in grossen, durchsichtigen Blättern krystallisiert.

Es müsste somit dieses Isopropylbenzylam identisch sein mit dem von Rossi dargestellten Cumylamin. Dasselbe stimmt auch in allen seinen Eigenschaften mit den von Rossi, Ann. Spl. 1,141 und Czumpelik, B. 2,185 angegebenen überein, mit Ausnahme einer grossen Siedepunktsdifferenz, welche Rossi für das Cumylamin 280° unter teilweiser Zersetzung angibt. Als homologe Verbindung von Benzylamin, welches bei 183° siedet, ist es jedoch unwahrscheinlich, dass der Siedepunkt des Isopropylbenzylamins so hoch liegt, wie ihn die beiden genannten Forscher angeben. Der von mir beobachtete Siedepunkt von 226 – 28° spricht eher für eine Homologie mit Benzylamin und ist daher als der richtigere anzunehmen.

Die Salze, Chlorhydrat und Platindoppelsalz stimmen in ihren Eigenschaften mit den Angaben von Rossi und Czumpelik überein.

Ich habe von diesem Amin noch das salzsaure Salz, sowie dessen Platindoppelsalz dargestellt.

a.

Isopropylbenzylaminchlorhydrat,

$$C_3H_7 \,..\, C_6H_4 \,.\, CH_2NH_2 \,.\, HCl.$$

Dasselbe wurde dargestellt durch Neutralisieren des in absoluten Aether gelösten Amins mit alkohol. Salzsäure, wobei das Salz als weisses Krystallpulver sich abscheidet, nach dem Absaugen der ätherischen Flüssigkeit wurde das Salz in heissem Weingeist gelöst und zur Krystallisation im ausgepumpten Exciccator über Schwefelsäure stehen gelassen, es krystallisiert dann das Isopropylbenzylaminchlorhydrat in grossen, farblosen Tafeln, welche bei einer Chlorbestimmung durch direckte Fällung mit salpetersauren Silber, einen Ge-

halt von 18,8 % Cl. ergaben, während 19,1 % Cl. theoretisch enthalten sein müssen.

b.

Platindoppelsalz,

$$(C_3H_7C_6H_4 \,.\, CH_2NH_2 \,.\, HCl)_2 \,.\, PtCl_4.$$

Das salzsaure Salz des Isopropylbenzylamins ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die wässerige Lösung desselben gibt, mit etwas HCl angesäuert und dann mit Platinchlorid versetzt, einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisiert, in schönen goldgelben Blättchen erscheint.

Beim Glühen desselben im Pt-Tigel fand ich: 27,9 % Pt, gegenüber 27,8 % der theoretisch berechneten Menge.

Das Platindoppelsalz des salzsauren Isopropylbenzylamins ist unlöslich in kalten Wasser, löslich in kochenden Wasser sowie leicht in Alkohol.

2.

Im Rückstand des mit Wasserdämpfen übergetriebenen Isopropylbenzylamins haben wir nun noch das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige secundäre Amin zu isolieren. Nach genügender Abkühlung wird der Inhalt des Rundkolbens ebenfalls mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und dann der Aether abdestilliert, wobei das secundäre Amin sich in festen, noch etwas gelb gefärbten Krystallkörnern ausscheidet, welche man aus Alkohol-Aether umkrystallisiert.

Das secundäre Diisopropylbenzylamin krystallisiert in weissen, compakten Krystallen, welche bei 168° C. glatt schmelzen. Das Diisopropylbenzylamin lässt sich nicht ohne Zersetzung bei gewöhnlichem Druck destillieren, dagegen destilliert es im Vacuum von 600—640 mm Quecksilbersäule unzersetzt bei 280–300°, wornach es nicht mehr erstarrt.*)

Dasselbe ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether.

*) Rossi, Ann. Supl. 1, 141.

Die Analyse desselben ergab:

Angewendet: 0,2620 gr.

Gefunden: $CO_2$ 0,8208 gr.

$H_2O$ 0,2344 gr.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| C 85,44 % | C 85,4 % |
| H 9,94 % | H 9,6 % |

Eine Stickstoffbestimmung wurde befunden zu 5,2 % N gegenüber 5,0 % N der Theorie, berechnet nach der Formel des Diisopropylbenzylamins:

$$\begin{matrix} C_3H_7 \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_2 \\ C_3H_7 \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! NH.$$

N best. Angew.: 0,2272 gr.

Beobachtet: V = 10,4 C. C.

bei A = 18° und B = 748 mm.

Als secundäre Base bildet auch diese Verbindung Salze, sowie ein wohl charakterisiertes Nitrosamin, welches ich dargestellt und analysiert habe, wie auch zunächst das Chlorhydrat und dessen Platindoppelsalz.

a.

Di-isopropylbenzylaminchlorhydrat,

$$\begin{matrix} C_3H_7 \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_2 \\ C_3H_7 \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! NH \,.\, HCl$$

erhalten aus der ätherischen Lösung der freien Base durch Neutralisieren mit alkoholischer Salzsäure, Absaugen und Umkrystallisieren des Salzes aus Alkohol. Dasselbe krystallisiert aus Alkohol in prächtigen, grossen, seideglänzenden Blättern.

In kaltem Wasser ist das Chlorhydrat kaum löslich, etwas in heissem Wasser, woraus es beim Erkalten in feinen, weissen Blättchen ausfällt; dagegen ist es sehr leicht löslich in Alkohol.

Bei der Chlorbestimmung fand ich: 11,1 % Cl., während die theoretische Menge 11,2 % Cl. beträgt.

b.

Platindoppelsalz,

$$2[(C_3H_7 \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_2)_2\, NH \,.\, HCl] \,.\, PtCl_4.$$

Versetzt man die schwach angesäuerte, weingeistige Lösung des Di-isopropylbenzylaminchlorhydrats mit Platinchlorid, so fällt nach einigem Stehen das Platindoppelsalz in feinen, gelben Nadeln aus.

c.

Nitroso-di-isopropylbenzylamin,

$$\begin{matrix} C_3H_7 \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_2 \\ C_3H_7 \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! N \,.\, NO.$$

Dasselbe wurde durch allmähliches Zufügen von der berechneten Menge Natriumnitrit in die gekühlte, weingeistige Lösung des Chlorhydrats dargestellt.

Beim Verdünnen mit $H_2O$, fällt das Nitrosamin als weisses Krystallpulver aus, welche von der Lösung abgesaugt, mit Wasser und etwas Weingeist gewaschen und aus heissem Alkohol, in welchem das Nitrosamin mit gelber Farbe löst, umkrystallisiert.

Eine Stickstoffbestimmung ergab: 8,8 % N gegenüber
9,0 % N der Theorie.

Angew.: 0,2518 gr.
Beobachtet: V = 19,7 C. C.
T = 18° B = 742 mm.

Die Verbindung ist in Aether schwer löslich, leicht in Alkohol, aus welchem sie in langen, prismatischen Nadeln, von schwach gelber Farbe auskrystallisiert.

Zusammenfassung aller in vorliegender Arbeit dargestellten und untersuchten Verbindungen:

I. Condensationsprodukte:

Cuminanilin,

$$C_3H_7\ C_6H_4\ .\ CH = NC_6H_5\ —$$

Cumin-toluidin,

$$C_3H_7C_6H_4CH = NC_6H_4CH_3.$$

Cumin-amidophenol,

$$C_3H_7\ .\ C_6H_4CH = NC_6H_4OH$$

Cumin-amidodimethylanilin

$$C_3H_7\ .\ C_6H_4CH = NC_6H_4N(CH_3)_2$$

Hydrocuminamid,

$$C_3H_7C_6H_4CH\begin{cases} N = HC\ .\ C_6H_4C\ .\ C_3H_7 \\ N = HC\ .\ C_6H_4\ .\ C_3H_7 \end{cases}$$

II. Durch Reduktion erhaltene Amine.

Cuminyl-anilin,

$$C_3H_7C_6H_4\ .\ CH_2\ .\ NHC_6H_5.$$

Cuminyl-toluidin,

$$C_3H_7\ .\ C_6H_4\ .\ CH_2\ .\ NHC_6H_4\ .\ CH_3$$

Cuminyl-amidophenol,

$$C_3H_7\ .\ C_6H_4\ .\ CH_2\ .\ NH\ .\ C_6H_4\ .\ OH$$

Cuminyl-amidodimethylanilin,

$$C_3H_7C_6H_4\ .\ CH_2NH\ .\ C_6H_4N(CH_3)_2.$$

Isopropylbenzylamin, Cumylamin,

$$C_3H_7C_6H_4\ .\ CH_2\ .\ NH_2.$$

Di-isopropylbenzylamin, Dicumylamin,

$$(C_3H_7C_6H_4\ .\ CH_2)_2\ .\ NH.$$

III. Die Chlorhydrate der Amine.

IV. Deren Nitrosoderivate.